

321028



Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la obtención de polímeros
de estireno expansibles de partículas finas".

=====

Solicitante: BADISCHE ANILIN & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT,
entidad alemana, residente en Ludwigshafen/Rhein,
República Federal Alemana.

=====

Es conocida la obtención de cuerpos moldeados
a base de polímeros estirénicos de estructura celular
por calentamiento de polímeros estirénicos de partícu
las finas que contienen un agente de expansión gaseo-
5. so o líquido, en moldes permeables a gas, a temperatu



- ras superiores al punto de ebullición del agente de expansión y al punto de reblandecimiento del polímero. En este respecto, el método utilizado con mayor frecuencia en la técnica consiste en calentar primero las
5. partículas expansibles que contienen el agente de expansión hasta obtenerse una masa expandida del peso aparente deseado. Esta primera etapa ha recibido el nombre de "pre-expansión". En un molde permeable a gas se continúa entonces calentando las partículas preexpandidas hasta que éstas alcancen el grado máximo de
10. expansión y se conglomeren formando un cuerpo moldeado unido. Esta fase de la operación es la de "expansión posterior".

- Por regla general, la preexpansión de polímeros de estireno expansibles de partículas finas se efectúa
15. en recipientes abiertos o cerrados, con ayuda de vapor. En estas condiciones, las partículas muestran a menudo la tendencia más o menos marcada a pegarse o aglomerarse, siendo entonces preciso desmenuzar los aglomerados
20. formados, antes de su transformación posterior, porque de otro modo, conducirían a obstrucciones durante el llenado de los moldes para la expansión posterior y a la formación de cuerpos celulares de estructura heterogénea u objetos con defectos de moldeo.

25. No es cosa desconocida el hecho de que la aplicación de pequeñas cantidades de cera o jabones de metales pesados, por ejemplo estearato de cinc, sobre la superficie de las partículas impide la conglomeración de las mismas durante la preexpansión. Se ha mostrado,
30. sin embargo, que la expansión posterior de partículas

31 28



así pretratadas conduce a cuerpos expandidos de partículas mal conglomeradas, con la consiguiente resistencia reducida a esfuerzos mecánicos.

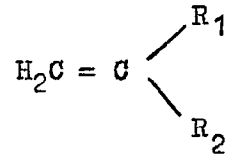
Además, la estructura celular heterogénea o muy gruesa observada con frecuencia en los polímeros estirénicos preexpandidos de partículas finas constituye un inconveniente por ejemplo en la fabricación de cuerpos celulares decorativos y conduce, en algunos casos especiales, a plásticos celulares de propiedades aislantes reducidas. Mediante elección cuidadosa del agente de expansión adecuado o una combinación de agentes de expansión se ha procurado lograr una estructura celular uniforme de las partículas preexpandidas. En la mayoría de los casos, no obstante, los resultados obtenidos no eran satisfactorios.

Otra desventaja de los polímeros estirénicos preexpandidos de partículas finas hasta ahora conocidos reside en el hecho de que el cuerpo moldeado no se puede sacar del molde de expansión posterior sino después de un período de refrigeración relativamente largo. Operando con períodos de refrigeración demasiado cortos, los cuerpos moldeados se encogen posteriormente o continúan expandiéndose, lo cual conduce a la formación de objetos deformes.

Encontróse, empero, que se obtienen polímeros estirénicos expansibles de partículas finas con propiedades excelentes, por polimerización en suspensión acuosa de estireno monómero o mezclas de estireno y otros compuestos monómeros no saturados y copolimerizables con estireno, en presencia de un agente de expansión,



cuando se polimeriza los monómeros en mezcla con 0,001 a 0,5 por 100 en peso, respecto a estos monómeros, de un compuesto de la fórmula general



5. en la cual R_1 significa hidrógeno o cloro, y R_2 representa cloro o, si R_1 es hidrógeno, un radical alifático de un ácido carboxílico con 2 hasta 30 átomos de carbono.

10. Los polímeros estirénicos expansibles obtenidos conforme a la presente invención ofrecen la gran ventaja de que las partículas no se conglomeran prácticamente durante la preexpansión. El período de refrigeración necesario en la expansión posterior para obtener, a partir de estos polímeros estirénicos, cuerpos moldeados de estructura celular que no se encojan o experimenten expansión ulterior después del desmoldeo, es mucho más corto que en el caso de los polímeros estirénicos expansibles conocidos. Los cuerpos moldeados obtenidos a partir de los polímeros de estireno de la presente invención poseen además células extraordinariamente finas y uniformes.
- 20.

La polimerización del estireno monómero o de las mezclas de estireno y otros monómeros, junto con los monómeros de la fórmula general indicada, se realiza según los métodos usuales de obtención de polímeros expansibles,



en suspensión acuosa. Tales métodos se describen por ejemplo en el libro de T.H. Ferrigno "Rigid Plastic Foams", Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1963, páginas 140 y 141.

5. Entre los monómeros copolimerizables con estireno y los compuestos de la fórmula general indicada, figuran por ejemplo:

10. α -metilestireno, estirenos halogenados en el núcleo, nitrilo acrílico, ésteres del ácido acrílico o metacrílico, ésteres de alcoholes con 1 hasta 8 átomos de carbono, compuestos N-vinílicos, como N-vinilcarbazol, o pequeñas cantidades de compuestos con dos doble enlaces polimerizables, por ejemplo butadieno o divinilbenzol. Las mezclas de monómeros deben contener por lo menos un 50 por 100 en peso de estireno, respecto a la

15. cantidad total de monómeros.

La polimerización de los monómeros debe efectuarse en presencia de agentes de expansión. Por agentes de expansión se entienden hidrocarburos gaseosos o líquidos, en condiciones normales, o hidrocarburos halogenados los cuales no disuelven el polímero estirénico y cuyo punto de ebullición es inferior al punto de reblandecimiento del polímero. Son apropiados por ejemplo:

20. Propano, butano, pentano, hexano, ciclohexano, diclorodifluorometano o trifluorclorometano. La cantidad de agentes de expansión añadida a los monómeros debe ser suficiente para que los polímeros de estireno contengan estos agentes en porciones comprendidas entre 2 y 10 por

25. 100 en peso, preferentemente entre 3 y 8 por 100 en peso, respecto al polímero.

30.



5. Los polímeros estirénicos de partículas finas, o la superficie de las partículas, pueden contener además otros componentes, por ejemplo agentes ignífugos, como tri-(dibromopropil)-fosfato o hexabromociclododecano, o cargas orgánicas o inorgánicas, colorantes, antiestáticos o plastificantes.

10. Entre los compuestos de la fórmula general indicada copolimerizables con estireno o, eventualmente, otros monómeros, figuran el cloruro vinílico, el cloruro de vinilideno y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 hasta 30 átomos de carbono; entre los compuestos enumerados, son especialmente apropiados los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 2 hasta 20 átomos de carbono. Los ácidos carboxílicos pueden contener cadenas de carbono lineales, ramificadas o sustituidas.

15.

20. Obtienen resultados particularmente ventajosos en el caso de polimerizar los monómeros en presencia de 0,005 a 0,05 por 100 en peso de compuestos de la fórmula general arriba indicada, respecto a los monómeros.

25. Los compuestos monómeros de la fórmula general indicada pueden mezclarse con los demás monómeros, antes de la polimerización. Sin embargo, no hay tampoco inconveniente en añadir estos compuestos a los monómeros durante el proceso de la polimerización.

Las partes indicadas en los siguientes ejemplos son partes en peso; del mismo modo, los porcentajes que se mencionen, se refieren al peso.

Ejemplo 1:

30. Fórmula a)

321028 - 7 -



5. En una caldera resistente a la presión y provista de mecanismo de agitación se introducen 400 partes de agua desalada, 5 partes de polivinilpirrolidona del valor K 90 (según Fikentscher), 0,4 partes de pirofosfato sódico, 350 partes de estireno, 0,017 partes de cloruro de vinilideno, 0,9 partes de peróxido de benzoilo, 1,1 partes de tert.-butil-perbenzoato y 24 partes de pentano.

10. El contenido de la caldera se agita y mantiene durante 6 horas a 80°C, durante 5 horas a 90°C y durante 6 horas a 100°C. Siete horas después de haber alcanzado la mezcla la temperatura de 80°C, se inyecta nitrógeno hasta obtener en el interior de la caldera una presión de 6 atms.rel. Transcurrido un período total de polimerización de 17 horas, se deja enfriar, removiendo constantemente. El polímero obtenido en forma de perlas esféricas se lava y se seca. Presenta la siguiente distribución granular:

Diámetro de partícula	>2,5	>2,0	1,2-2,0	0,8-1,2	0,4-0,8	<0,4 mm
Partes por 100	-	4,0	72,0	22,0	2,0	-

Fórmula b)

20. Se introducen en la caldera las mismas sustancias que en caso de la fórmula a), a excepción del cloruro de vinilideno. La polimerización se efectúa en las



condiciones descritas bajo a). El polímero obtenido presenta la misma distribución granular que en el caso de a).

5. En una fuerte corriente de vapor de 105°C , los polímeros obtenidos a partir de las dos mezclas citadas se preexpanden a un peso aparente de 15 g/l . Después de un almacenamiento de 24 horas, del material preexpandido en recipientes permeables al aire, se procede a la expansión posterior en un molde perforado con las dimensiones $50 \times 100 \times 100\text{ cm}^3$, con ayuda de vapor de $0,8\text{ atms. rel.}$ introducido por un período de 10 segundos. Terminada la operación de expansión posterior se deja enfriar el molde a temperatura ambiente (25°C). El grado de adhesión de las partículas se determina en las partículas preexpandidas, mientras que en los cuerpos moldeados obtenidos se determina la cantidad de la aglomeración y la más corta duración de refrigeración posible después de la cual el objeto puede sacarse del molde sin riesgo de contracción o expansión ulterior.
- 10.
- 15.
- 20.

Obtiénense los siguientes resultados:

Polímero	Peso aparente después de la pre-expansión	Grado de adhesión	Duración de refrigeración del bloque	Agglomeración. Cantidad del cuerpo moldeado
Fórmula a) con cloruro de vinilideno	15 g/l	0-1	40 min.	95 %
Fórmula b) sin cloruro de vinilideno	15 g/l	2-3	90 min.	95 %

394128

- 9 -



El grado de adhesión de las partículas está determinado de acuerdo con la siguiente escala.

Grado de adhesión de las partículas

- | | | |
|-----|---------------------|--|
| 5. | 0: | Las partículas netamente separadas se encuentran yuxtapuestas una al lado de otra, sin la menor señal de adhesión. |
| 10. | 1 = Pegado ligero: | Adhesión muy ligera de las partículas, las cuales se separan, sin embargo, con el menor esfuerzo de presión. Después de remover el material preexpandido durante corto tiempo, no quedan aglomerados residuales. |
| 15. | 2 = Pegado mediano: | Adhesión algo más fuerte entre las partículas. Los aglomerados pueden desmenuzarse por rozadura, sin riesgo de deterioro de las partículas mismas. |
| 20. | 3 = Pegado fuerte: | Las partículas están íntimamente conglomeradas. Por rozadura, se puede desmenuzar los aglomerados, en cuyo caso la mayor parte de las partículas resultan deterioradas. |
| 25. | | |

La medida de la calidad de la aglomeración de las partículas la constituye el porcentaje de partículas rotas al partir el cuerpo expandido, respecto al número total de partículas en la superficie de rotura.

- | | | |
|-----|--|---|
| 30. | | Las perlas quedadas sin conglomerar se separan a lo |
|-----|--|---|



largo de la superficie de contacto de granos.

Ejemplo 2:

Fórmula a)

5. En una caldera resistente a la presión y provista de mecanismo de agitación se introducen 450 partes de agua con 6° DH, 5 partes de polivinilpirrolidona, 0,4 partes de pirofosfato sódico, 300 partes de estireno, 50 partes de metacrilato metílico, 0,02 partes de cloruro vinílico, 0,9 partes de peróxido de benzoilo,

10. 1,1 partes de tert.-butilperbenzoato y 24 partes de pentano.

15. El contenido de la caldera se agita y mantiene durante 6 horas a 80°C, durante 5 horas a 90°C y durante 6 horas a 100°C. A las siete horas de comenzar la operación, se inyecta nitrógeno hasta obtener en el interior de la caldera una presión de 6 atms.rel. Transcurrido un período total de polimerización de 17 horas se deja enfriar, removiendo constantemente. El polímero obtenido en forma de perlas esféricas se lava y se seca. Presenta la siguiente distribución granular:

20.

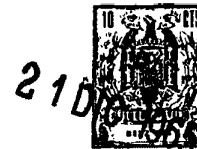
Diámetro de partículas	> 2,5	> 2,0	1,25-2,0	0,8-1,25	0,4-0,8	< 0,4 mm
Partes por 100	-	5,0	71,0	22,0	2,0	-

Fórmula b)

25. En este caso se emplean las mismas sustancias que en el caso de la fórmula a), a excepción del cloruro vinílico, en cuyo lugar se utiliza estearato vinílico. Obtiénese un polímero con la misma distribución granular

que bajo a).

Fórmula c)



5. En este caso, se utilizan las mismas sustancias, excepto el cloruro vinílico, que en la fórmula a), las cuales se introducen en el autoclave. Los monómeros se polimerizan en las condiciones y la forma arriba descrita. Obtiénese un polímero de la misma distribución granular que bajo a).

10. En una fuerte corriente de vapor de 105°C , los polímeros obtenidos a partir de las tres mezclas citadas se preexpanden a un peso aparente de 15 g/l . Después de un almacenamiento de 24 horas, del material preexpandido en recipientes adecuados, se efectúa la expansión posterior en un molde perforado de las dimensiones $50 \times 100 \times 100\text{ cm}^3$, con ayuda de vapor de $0,8\text{ atms. rel.}$
15. introducido por un período de 10 segundos. Terminada la operación de expansión posterior se deja enfriar el molde a temperatura ambiente de 25°C .

Se obtienen los siguientes resultados:

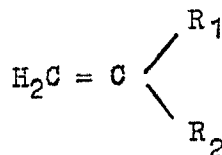
Polímero	Peso aparente después de la preexpansión	Grado de adhesión	Duración de refrigeración del bloque.	Aglomeración. Calidad del cuerpo moldeado.
Fórmula a) con cloruro vinílico	15 g/l	0-1	40 min.	95 %
Fórmula b) con estearato vinílico	15 g/l	0-1	40 min.	95 %
Fórmula c) sin cloruro vinílico	15 g/l	2-3	75 min.	95 %



NOTA

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 23 de diciembre de 1964 nº B 79 871; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
5. "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLIMEROS DE ESTIRENO EXPANSIBLES DE PARTICULAS FINAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1ª.- "Procedimiento para la obtención de polímeros de estireno expansibles de partículas finas" por polimerización, en suspensión acuosa, de estireno monómero o mezclas de estireno y otros compuestos monómeros no saturados y copolimerizables con estireno, en presencia de un agente de expansión, caracterizado porque se polimerizan los monómeros en mezcla con 0,001 a 0,5 por 100 en peso, respecto a estos monómeros, con un compuesto de la fórmula general
- 20.
- 25.





en la cual R₁ significa hidrógeno o cloro, y R₂ representa cloro o, si R₁ es hidrógeno, un radical alifático de un ácido carboxílico con 2 hasta 30 átomos de carbono.

- 5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se polimerizan los monómeros en mezcla con 0,005 a 0,05 por 100 en peso, respecto a estos monómeros, de un compuesto de la fórmula general indicada.
- 10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se polimerizan los monómeros en mezcla con cloruro vinílico.
- 15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se polimerizan los monómeros en mezcla con cloruro de vinilideno.
- 20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque se polimerizan los monómeros en presencia de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 2 hasta 20 átomos de carbono.
- 20. 6ª.- "Procedimiento para la obtención de polímeros de estireno expansibles de partículas finas"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

25. Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 DIC 1965

Madrid

BADISCHE ANILIN & SOFA-FABRIK AGTIEINGESSELLSCHAFT

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz